

JP2028270

Title:

ANTIFOULING PAINT COMPOSITION AND COATED MATERIAL

Abstract:

PURPOSE:To provide an antifouling paint composition containing a specific fluorine-containing (meth)acrylate and a photo-polymerization initiator or a thermal polymerization initiator and having excellent weather resistance as well as antifouling property. **CONSTITUTION:**The objective composition contains (A) a fluorine-containing (meth)acrylate of formula I [X is H, F, Cl or CH₃; Y is 1-3C alkylene, group of formula II (R is 1-4C alkylene), group of formula III (Z is H or acetyl) or benzyl; R_f is 6-15C fluoroalkyl or 5-21C fluoroalkylene containing 1-5 oxygen atoms in the carbon chain] (e.g., the compound of formula IV) and (B) a photo- polymerization initiator or a thermal polymerization initiator.

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-28270

⑬ Int.Cl.⁵

C 09 D 5/14
4/00
4/02

識別記号

PQM
PEN
PDR

庁内整理番号

7038-4J
7038-4J
7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全12頁)

⑮ 発明の名称 防汚塗料組成物及び被覆品

⑯ 特 願 昭63-212741

⑰ 出 願 昭63(1988)8月26日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)4月15日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-93860

㉑ 発 明 者 犬 飼 宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710

㉒ 発 明 者 北 原 隆 宏 大阪府吹田市津雲台2丁目1番C-22-101

㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

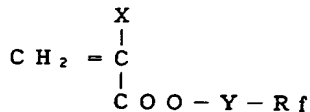
㉔ 代 理 人 弁理士 三 枝 英二 外2名

明 細 書

発明の名称 防汚塗料組成物及び被覆品

特許請求の範囲

① 一般式



[式中、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子

又はメチル基を示す。Yは炭素数1～3のア
ルキレン基、基

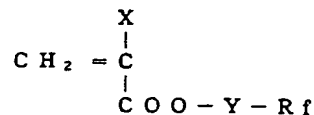
-CH₂CH₂N(R)SO₂- (式中Rは
炭素数1～4のアルキル基を示す。)、基

-CH₂CH(OZ)CH₂- (式中Zは水
素原子又はアセチル基を示す)又はベンジ
ル基を示す。Rfは炭素数6～15のフルオ
ロアルキル基又は炭素鎖中に1～5の酸素原子
を含む炭素数5～21のフルオロアルキル基
(但し酸素原子同士が隣接することはない)

を示す。]

で表わされる含フッ素(メタ)アクリレート及
び光重合開始剤若しくは熱重合開始剤を含有す
る防汚塗料組成物。

② (i) 一般式



[式中、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子

又はメチル基を示す。Yは炭素数1～3のア
ルキレン基、基

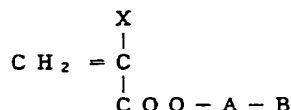
-CH₂CH₂N(R)SO₂- (式中Rは
炭素数1～4のアルキル基を示す。)、基

-CH₂CH(OZ)CH₂- (式中Zは水
素原子又はアセチル基を示す)又はベンジ
ル基を示す。Rfは炭素数6～15のフルオ
ロアルキル基又は炭素鎖中に1～5の酸素原子
を含む炭素数5～21のフルオロアルキル基

(但し酸素原子同士が隣接することはない)

を示す。]

で表わされる含フッ素(メタ)アクリレート50~99重量%、(ii)一般式



[式中、Xは上記に同じ。Aは基

$-(\text{CH}_2)_a-$ (式中aは0~4の整数を示す)を示す。Bは水素原子、水酸基、エポキシ基、基 $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ 、置換基として水酸基及びハロゲン原子からなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有する炭素数1~4のアルキル基又は

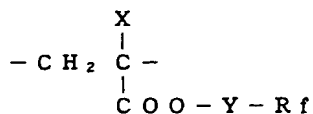
基 $(\text{R}^2)_b$
 $-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-b}$ (式中、 R^1 及び R^2 は同一又は相異なって水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、bは0~3の

士が隣接することはない)を示す。]

で表わされる構成単位を含む重合体を含有する防汚塗料組成物。

④ 上記構成単位を少なくとも50%含む重合体を含有する請求項③に記載の防汚塗料組成物。

⑤ (i) 一般式



[式中、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を示す。Yは炭素数1~3のアルキレン基、基

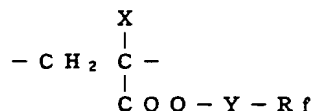
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ (式中Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、基

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ (式中Zは水素原子又はアセチル基を示す)又はベンジル基を示す。 Rf は炭素数6~15のフルオロアルキル基又は炭素鎖中に1~5の酸素原子

整数を示す)を示す。]

で表わされる(メタ)アクリレート1~50重量%及び光重合開始剤若しくは熱重合開始剤を含有する請求項①に記載の防汚塗料組成物。

③ 一般式



[式中、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を示す。Yは炭素数1~3のアルキレン基、基

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ (式中Rは炭

素数1~4のアルキル基を示す。)

又は基 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ (式中Zは水素

原子又はアセチル基を示す)を示す。 Rf は

炭素数6~15のフルオロアルキル基又は炭

素鎖中に1~5の酸素原子を含む炭素数5~

21のフルオロアルキル基(但し酸素原子同

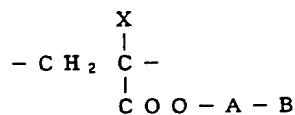
を含む炭素数5~21のフルオロアルキル基

(但し酸素原子同士が隣接することはない)

を示す。]

で表わされる構成単位50~99重量%、及び

(ii) 一般式



[式中、Xは上記に同じ。Aは基

$-(\text{CH}_2)_a-$ (式中aは0~4の整数を

示す)を示す。Bは水素原子、水酸基、エポ

キシ基、基 $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ 、水酸基及びハ

ロゲン原子からなる群から選ばれた少なく

とも1種の基を有する炭素数1~4のアルキル

基又は

基 $(\text{R}^2)_b$
 $-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-b}$ (式中、 R^1 及び

R^2 は同一又は相異なって水素原子又は炭素

数1～4の低級アルキル基を示す。bは0～3の整数を示す。)を示す。]

で表わされる構成単位1～50重量%を含む重合体を含有する請求項③又は④に記載の防汚塗料組成物。

⑥ 請求項①乃至⑤のいずれかの防汚塗料組成物で、その表面の一部又は全面を被覆してなる被覆品。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、耐候性及び防汚性の両方に優れた防汚塗料組成物及び該組成物で表面を被覆された被覆品に関する。

従来の技術とその問題点

従来から、耐候性の優れた塗料として、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類との共重合体

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた。その結果、短鎖フルオロアルキル基を有する $\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ の単独重合体又はメチルメタクリレートとの共重合体が、耐候性に優れていることを見出し、先に特許出願した(特開昭60-188410号)。

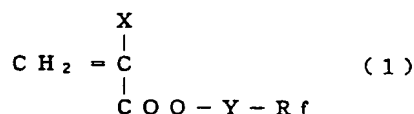
本発明者は一層優れた耐候性を有する防汚塗料を得るために研究を行なった結果、長鎖フルオロアルキル基を有する特定の(メタ)アクリレート若しくは該(メタ)アクリレートを主成分とする重合体を含む組成物が、1)耐候性及び防汚性の両方に顕著に優れているばかりでなく、予想外にも、2)極めて優れた加工性を有し、該組成物を適用した被処理品を折り曲げたりしても、防汚皮膜にクラックが発生したり或いは皮膜が剥離したりせず、しかも、3)該皮膜が高い硬度を有していることを見出し、本発明を完成した。

を含有する塗料が知られている(特開昭57-34107号)。しかし、このような塗料は防汚性を殆んど有していないため、この塗料を例えば外装材に適用した場合には、外装材表面が雨水の跡、鉄錆、車の排気ガス、土埃等で汚れてしまい、その外観を損なうという欠点があった。また、冷蔵庫、テレビ、電子レンジ等の家庭電化製品に適用した場合にも、油分、手垢、煙草のやに、マジック、クレヨン等で簡単に汚れ、しかも、その汚れは取れ難い。

一方、長鎖フルオロアルキル基を側鎖に持つ(メタ)アクリレートの共重合体が、優れた撥水撥油性及び防汚性を有していることも良く知られている。しかしながら、このような共重合体は分子量が1万以下であり且つ架橋していないため、耐候性が極めて低く、直ぐに撥油及び防汚性能が劣化し、しかも耐薬品性が悪いという問題点を有している。

即ち本発明は、下記防汚塗料組成物及び該組成物で表面を被覆された被覆品に係る。

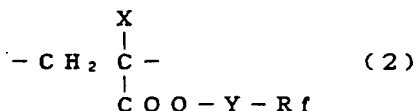
① 一般式



[式中、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を示す。Yは炭素数1～3のアルキレン基、基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ (式中Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。)、基 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ (式中Zは水素原子又はアセチル基を示す)又はベンジル基を示す。Rfは炭素数6～15のフルオロアルキル基又は炭素鎖中に1～5の酸素原子を含む炭素数5～21のフルオロアルキル基(但し酸素原子同士が隣接することはない)を示す。)で表わされる含フッ素(メタ)アクリレート及び光重合開始剤若しくは熱重合開始剤を含有す

る防汚塗料組成物（組成物Aとする）。

② 一般式

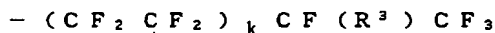


〔式中、X、Y及びRfは上記に同じ。〕

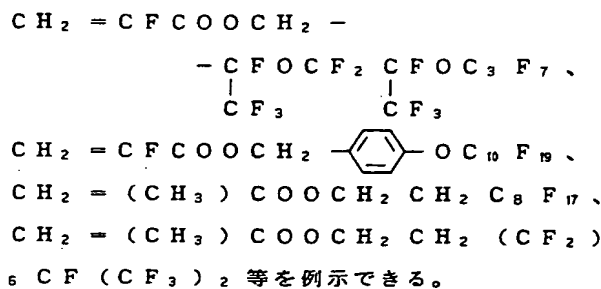
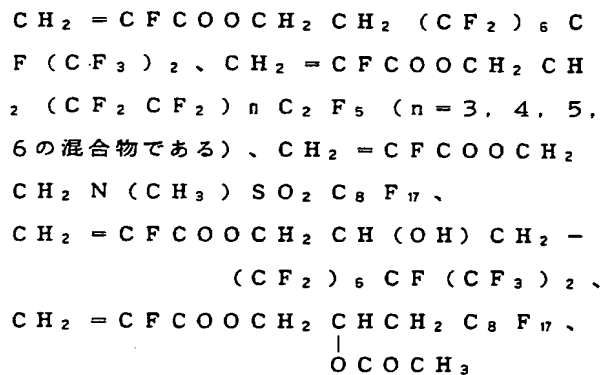
で表わされる構成単位を含む重合体を含有する防汚塗料組成物（組成物Bとする）。

本発明組成物Aにおいては、防汚皮膜を形成し得る成分（防汚皮膜成分という）として、上記一般式（1）の（メタ）アクリレートを使用する。

上記一般式（1）において、Rfで示される炭素数6～12のフルオロアルキル基又は炭素鎖中に1～10の酸素原子を含む炭素数5～21のフルオロアルキル基（但し酸素原子同士が隣接することはない）の具体例としては、例えば、一般式

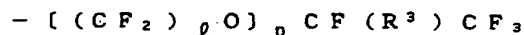


〔式中、kは1～6の整数、R³はフッ素原子又



上記一般式（1）の含フッ素（メタ）アクリレートの中、Xがフッ素原子であるものを特に好ま

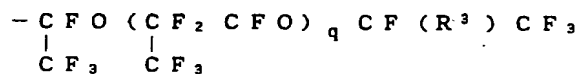
しく使用できる。〕で表わされる基、一般式



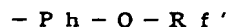
〔式中、R³は上記に同じ。lは1～3の整数、

pは1～5の整数を示す。〕で表わされる基、

一般式



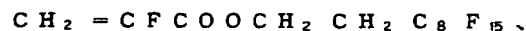
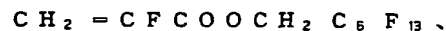
〔式中、R³は上記に同じ。qは0～4の整数を示す。〕で表わされる基、一般式



〔式中、R^hはフェニレン基、Rf'は炭素数5～15のパーフルオロアルキレン基を示す。〕

で表わされる基等を例示できる。

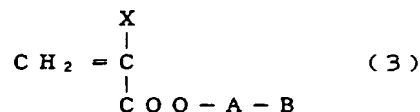
上記一般式（1）で表わされる含フッ素アクリレートの具体例としては、例えば、



しく使用できる。

組成物Aには、必要に応じて、上記含フッ素（メタ）アクリレート（1）以外の防汚皮膜成分として、官能基を有する（メタ）アクリレート、炭化水素（メタ）アクリレート等が含まれていてもよい。

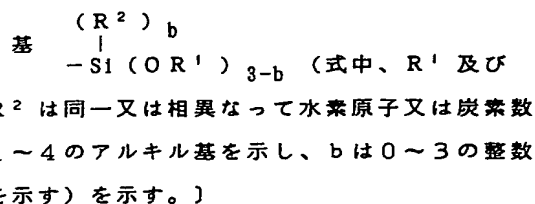
官能基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、下記一般式（3）で表わされる化合物を例示できる。



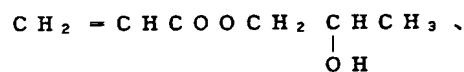
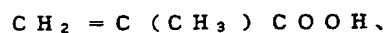
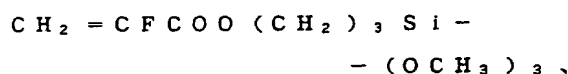
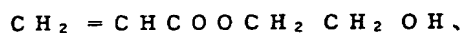
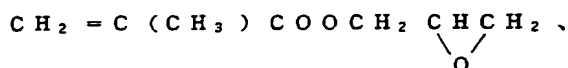
〔式中、Xは上記に同じ。Aは基

$-(\text{CH}_2)_a-$ （式中aは0～4の整数を示す）を示す。Bは水素原子、水酸基、エポキシ基、基 $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ 、置換基として水酸基及びハロゲン原子からなる群から選ばれた少くとも1種の基を有する炭素数1～4のアルキル

基又は

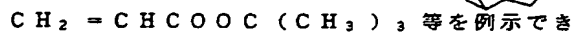
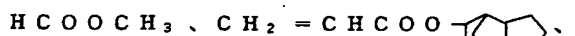
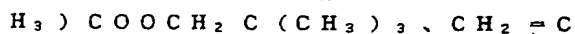
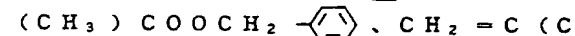
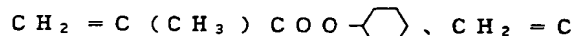
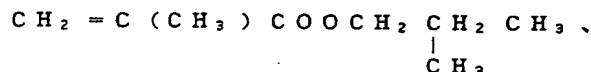
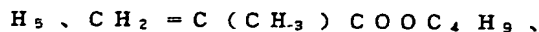
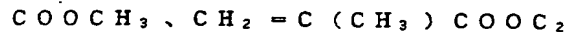
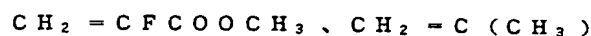


上記官能基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、例えば、



含有基を示す。]

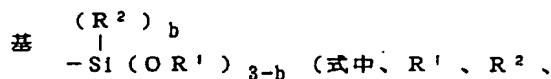
上記炭化水素メタアクリレート(4)の具体例としては、例えば、



組成物Aには、コストを低下させるために、必要に応じて上記モノマー以外に、エチレン性不飽和モノマーが含まれていてもよい。該モノマーの具体例としては、例えば、エチレン、塩化ビニル、

$\text{CH}_2 = \text{CHCOONHCH}_2\text{OH}$ 等を例示できる。

上記一般式(3)の官能基を有する(メタ)アクリレートの中、Bが



である化合物が、防汚性、耐候性、皮膜の硬化速度、硬化後の皮膜の透明性及び表面平滑性等の点から特に好ましく使用できる。

また、炭化水素(メタ)アクリレートとしては、例えば、下記一般式(4)で表わされる化合物を例示できる。



[式中Xは上記に同じ。Zは炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10の脂環式基又は芳香族

パーサチック酸ビニル、スチレン等を例示できる。

防汚皮膜成分として、含フッ素(メタ)アクリレート(1)とともに、官能基を有する(メタ)アクリレート(3)、炭化水素(メタ)アクリレート(4)及びエチレン性不飽和モノマーの少くとも1種を併用する場合、それらの配合量は特に制限されず適宜選択すればよいが、通常含フッ素アクリレート(1)を50~99重量%程度、好ましくは60~95重量%程度、官能基を有する(メタ)アクリレート(3)を1~50重量%程度、好ましくは5~40重量%、及び炭化水素(メタ)アクリレート(4)を35重量%を越えない範囲で配合すればよい。またエチレン性不飽和モノマーの配合量は、皮膜の物性を損わない範囲、通常35重量%を越えない範囲とすればよい。

組成物Aは、上記防汚皮膜成分の他に、光重合開始剤又は熱重合開始剤を含んでいる。光重合開始剤としては公知のものが使用でき、例えば、ペ

ンゾイルアルキルエーテル、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等を例示できる。熱重合開始剤としても公知のものが使用でき、例えば、 t -ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド系化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物等を例示できる。光重合開始剤又は熱重合開始剤の配合量は特に制限されないが、通常防汚皮膜成分100重量部に対して0.1~10重量部程度、好ましくは1~5重量部程度とすればよい。

組成物Aを被処理品(以下基材という)に適用し、防汚皮膜を形成して本発明の被覆品を得るに当っては、光重合開始剤又は熱重合開始剤を含む通常の防汚塗料と同様の方法が採用できる。例えば、基材に組成物Aを適用した後、組成物A中の(メタ)アクリレート化合物を重合させることにより、防汚皮膜が形成される。

ルイス酸化合物、アミノ化合物、アミド化合物、イミノ化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、カルボン酸無水物等を例示できる。架橋促進剤としては、例えば、塩酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸、ジブチルスズラウレート等を例示できる。更に本発明組成物Aには、顔料、分散安定剤、粘度調整剤、レベリング剤、帯電防止剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、艶消し剤、充填剤等の通常の添加剤を添加してもよい。

次に組成物Bの防汚皮膜成分としては、上記一般式(2)で表わされる構成単位を含む含フッ素重合体を使用する。該含フッ素重合体の具体例としては、例えば、含フッ素(メタ)アクリレート(1)の単独重合体若しくは共重合体、該アクリレート(1)と共重合可能なモノマーとの共重合体等を例示できる。(メタ)アクリレート(1)と共重合可能なモノマーとしては、例えば、上記の、官能基を有する(メタ)アクリレート(3)、

適用方法としては公知の方法が何れも採用でき、例えば、刷毛塗り、ディッピング、ロールコート、スピンコート、スプレーコート、フローコート、バーコート、スクリーン印刷等を例示できる。

光重合開始剤を使用した場合の(メタ)アクリレート化合物の重合は、紫外線の照射下に行なわれる。紫外線の光源としては、例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等を例示できる。熱重合開始剤を使用した場合の重合は、室温下又は加熱下に行なわれる。加熱温度は、熱重合開始剤の種類等に応じて適宜選択すればよいが、通常50~150℃程度で行なえばよい。

防汚皮膜の膜厚は特に制限されないが、通常0.1~150 μ m程度となるようにすればよい。

また、組成物Aを適用する際に、組成物Aに架橋剤及び/又は架橋促進剤を添加することにより、含フッ素重合体を更に架橋させ、皮膜の硬化を促進させることもできる。架橋剤としては、例えば、

炭化水素(メタ)アクリレート(4)、エチレン性不飽和モノマー等を例示できる。官能基を有する(メタ)アクリレートを重合成分とすることにより、防汚皮膜の硬度及び皮膜の基材に対する密着性が一層向上する。また、炭化水素(メタ)アクリレートを重合成分とすることにより、防汚塗膜の硬度が一層向上する。

上記含フッ素重合体の製造は、公知のラジカル重合法、例えば、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法等に従って行なうことができる。

溶液重合は、常法に従って行なうことができる。溶液重合に使用できる溶媒としては、例えば、メタキシレンヘキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、1,1,1-トリクロロエタン等の塩素系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等

の炭化水素系溶媒等を例示できる。重合開始剤としては公知のものが使用でき、例えば、アソビスイソプロチロニトリル等のアゾ系化合物、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド系化合物等を例示できる。また、連鎖移動剤として、ラウリルメルカプタン、チオフェノール等を使用してもよい。重合温度は特に制限されないが、通常30～100℃程度とすればよい。

溶液重合によって得られる含フッ素重合体を含む重合終了後の溶液はそのまま組成物Bとして使用できる。或いは、該含フッ素重合体を分離及び乾燥した後適当な溶媒に溶解して使用してもよい。

塊状重合を行なうに当っては、溶液重合の場合と同様の重合開始剤、連鎖移動剤及び重合条件を採用できる。塊状重合によって得られる含フッ素重合体は、重合終了後の塊から分離及び乾燥して使用するのが好ましい。

乳化重合を行なうに当り、乳化剤としては公知

のものが何れも使用でき、例えば、パーフルオロカルボン酸のアンモニウム塩等のフッ素系乳化剤、ポリエチレングリコール類、アルキルフェニルエーテル類等の炭化水素系乳化剤等を例示できる。

また、重合開始剤としても公知のものが使用でき、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の酸化剤、亜硫酸ナトリウム等の還元剤及び硫酸第1鉄等の遷移金属の塩類を含むレドックス開始剤、アソビスイソプロチロアミジン塩酸塩等のアゾ系化合物、コハク酸パーオキサイド等のパーオキサイド系化合物等を例示できる。重合条件は溶液重合の場合と同様でよい。

また懸濁重合は、ポリアクリル酸のナトリウム塩等の懸濁安定剤の存在下、重合開始剤を用いて行なわれる。重合開始剤及び重合条件は、乳化重合の場合と同様でよい。

重合に際し、含フッ素(メタ)アクリレート(1)と官能基を有する(メタ)アクリレート

(3)、炭化水素(メタ)アクリレート(4)及びエチレン性不飽和モノマーの少なくとも1種とを共重合させる場合の割合は特に制限されないが、通常含フッ素アクリレート(1)を50～99重量%程度、好ましくは60～95重量%程度、官能基を有する(メタ)アクリレート(3)を1～50重量%程度、好ましくは5～40重量%、及び炭化水素(メタ)アクリレート(4)を35重量%を越えない範囲で配合すればよい。またエチレン性不飽和モノマーの配合量は、皮膜の物性を損わない範囲、通常35重量%を越えない範囲とすればよい。

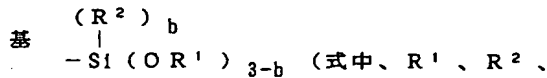
かくして得られる含フッ素重合体の中、数平均分子量が5000～400万程度(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる)、又は固有粘度 $[\eta]$ が0.15～3.0程度(溶媒:メタキシレンヘキサフルオライド、メチルエチルケトン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタ

ン等、温度:35℃)の範囲のものが好ましく使用できる。分子量が極端に小さすぎると、防汚皮膜が基材より剥がれ易くなり、膜強度も小さくなる可能性がある。著るしく大きすぎると、基材に塗布し難くなるおそれがある。

組成物Bは、防汚皮膜成分である上記含フッ素重合体を適当な溶媒に溶解することにより得ることができる。溶媒としては、例えば、メタキシレンヘキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、トリクロロエタン等の塩素系溶媒等を例示できる。

組成物Bを基材に適用するに当っては、そのまま適用してもよく或いは適当な溶媒で希釈して適用してもよい。該溶媒としては、例えば、メタキシレンヘキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン等の塩素系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、酢酸

エチル等のエステル系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、n-ヘキサン等の飽和脂肪族系溶媒等を例示できる。適用方法としては上記に例示したのと同様の方法が採用できる。適用後、室温又は50～150℃程度の加熱下に30分～7日間程度硬化させることにより防汚皮膜が形成され、本発明の被覆品を得ることができる。官能基が、



及びbは上記に同じ。)であるモノマーを皮膜成分として含む場合には、硬化促進剤、水及びアルコールと混合して使用するのが好ましい。また、湿気、UV光等でも硬化させることができる。防汚皮膜成分の濃度は特に制限されないが、作業性を考慮すると、通常0.05～40重量%程度の範囲から適宜選択すればよい。防汚皮膜の膜厚は組成物Aの場合と同程度でよい。また、組成物Bを適用する際に、組成物Aの場合と同様の、架

エステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、フuran樹脂、ジアリルフタレート樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリフェニルオキサイド樹脂、ポリスルホン、繊維素プラスチック等のプラスチック類及びそれらからなる塗膜、天然ゴム、合成ゴム等のゴム類、木材類等を挙げることができる。

本発明被覆品の具体的としては、例えば、建築物、橋梁、プラント、防音・防護壁、トンネル、アンテナ類等の屋外構造物、冷蔵庫、テレビ、電子レンジ、洗濯機、乾燥機、アイロン、炊飯器、扇風機、換気扇、照明器具、クーラー、ステレオ等の家庭電化製品、流し台、調理台、ワゴン、テーブル等の厨房製品、風呂釜、浴槽、洗面台、便器等のサニタリー製品、家具類、収納庫、机、内装材等の屋内構造物、パソコン、ワープロ、複写機、シュレッダー、通信機器、キャビネット等の

橋梁及び/又は架橋促進剤並びに添加剤を添加してもよい。

本発明組成物の防汚皮膜と基材との密着性を更に向上させるため、防汚皮膜を形成するに先立ち基材にプライマーを塗布してもよい。プライマーとしてはこの分野に使用されるものであれば制限されず、例えば、シランカップリング剤、アクリルシリコン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等を挙げることができる。

本発明被覆品は、基材表面の全面又は一部に本発明組成物が被覆されている。基材としては特に制限されないが、例えば、鉄、アルミニウム、銅、それらの合金、ステンレス等の金属類(表面がメッキ処理、化成処理、酸化処理等を施されているもよい)、ガラス・ホーロー類、ABS樹脂、AXS樹脂、ポリカーボネート、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリ

事務機器、自動車、鉄道車両、船舶、航空機等の乗物等を本発明組成物で被覆したものを挙げることができる。

発 明 の 効 果

本発明防汚塗料組成物は、耐候性及び防汚性の両方に顕著に優れているばかりでなく、極めて優れた加工性を有している。そのため、該組成物を適用した基材、すなわち本発明被覆品を折り曲げたりしても、防汚皮膜にクラックが発生したり或いは皮膜が剥離したりすることがなく、しかも、皮膜は高い硬度を有している

実 施 例

以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより一層明瞭なものとする。

実施例1

$\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ (α -F17Fとする) 75g、 $\text{CH}_2 = \text{CFCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 25g及びダロキユ

ア1116(光重合開始剤、メルク社製)3gをよく混合し、本発明組成物を得た。

得られた組成物を、予め脱脂したBT712処理アルミニウム板に、ドクターブレードで膜厚が10 μ mになるように塗布した。これに、コンベア式UV照射装置〔日本電池㈱製〕で紫外線を照射して光重合を行ない、膜厚9 μ mの防汚皮膜を形成した。

メタキシレンヘキサフルオライド(mXHF)をキムワイブ〔十條キンバリ㈱製〕に染みこませて、上記皮膜のラビング試験を行なったが、溶解、膨潤等の変化は起らず、十分に架橋されていることが確認された。

実施例2

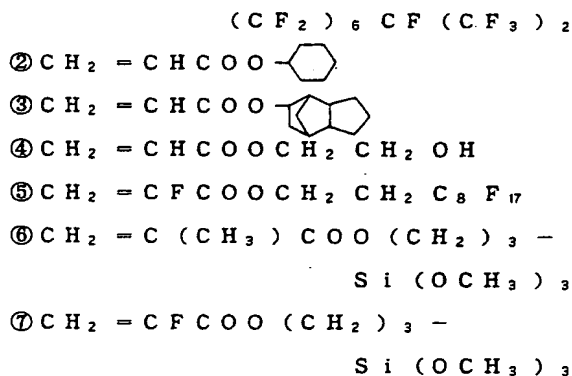
α F17F66g、メチルメタクリレート(MMA)30g、ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)4g、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.5g及びmXHF233gを4

つ口フラスコに入れ、充分窒素置換した後、50℃で24時間加熱して重合を行ない、含フッ素重合体の30重量%溶液(本発明組成物)を得た。この溶液30gに、メラニン28〔架橋剤、日立化成㈱製〕0.3g及びパラトルエンスルホン酸(架橋促進剤)0.01gを加えた。含フッ素重合体の固有粘度 $[\eta]$ は0.42であった。

得られた組成物を、含フッ素重合体の濃度が20重量%となるように1,1,1-トリクロロエタンで希釈した。これを、予め脱脂したBT712処理アルミニウム板にハケ塗りした後、140℃で60分加熱して硬化させ、膜厚15 μ mの防汚皮膜を形成した。

実施例3～5

下記化合物①～⑦を、実施例2と同様にして重合させ、第1表に示す重合組成及び固有粘度 $[\eta]$ を示す含フッ素重合体を得た。



得られた含フッ素重合体の溶液に、必要に応じて硬化剤及び/又は硬化促進剤を添加し、これを、予め脱脂したBT712処理アルミニウム板に塗布した後、所定の硬化条件(第1表に記載)で硬化させ、防汚皮膜を形成した。

第1表

重合比 (重量%)	相対粘度 [η]	架橋剤	架橋促進剤	条件	膜厚 (μ m)
3 ①/②/⑥ 75/20/5	0.25	—	酢酸 ¹⁾ 、水: IPA ²⁾	80℃で 24時間	28
4 ⑤/⑦ 80/20	0.48	—	ジブチルチンジ ラウレート ³⁾ 、 水:IPA ²⁾	80℃で 24時間	21
5 ①/③/④ 70/20/10	0.23	コロネー トEH ⁴⁾	ジブチルチンジ ラウレート ³⁾	室温、 7日間	30

1) 重合体1gに対し0.001g

2) 水:IPA(イソプロパノール)=1:1…重合体1gに対し

0.001g

3) 重合体1gに対し0.0001g

4) 日本ポリウレタン㈱製、0.15g

実施例6

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 75g 及び $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 25g を用い、実施例1と同様にして膜厚9 μm の防汚皮膜を形成した。

比較例1

$\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 70g 及びメチルメタクリレート30gを用い、実施例2と同様にして重合を行ない、固有粘度が0.55の含フッ素共重合体を得た。次いで、同様の方法で膜厚30 μm の防汚皮膜を形成した。

比較例2

ヒタロイド3004〔アクリル塗料、日立化成㈱製〕50g 及びコロネートEH〔架橋剤、日本ポリウレタン㈱製〕5.3gを混合し、酢酸エチル／トルエン(1/1)でアクリル塗料の濃度が30%になるように希釈し、これを、予め脱脂し

たBT712処理アルミニウム板に塗布し、室温で7日間硬化させて膜厚30 μm の防汚皮膜を形成した。

比較例3

ルミフロンLF200〔フッ素系耐候性塗料、旭硝子㈱製〕100g、コロネートEH9.3g、ジブチルチンジラウレート3.5mg 及びキシレン／メチルイソブチルケトン(1/3)溶液100gを良く混合し、これを、予め脱脂したBT712処理アルミニウム板に塗布し、室温で7日間硬化させて膜厚30 μm の防汚皮膜を形成した。

上記実施例1～5及び比較例1～3で形成された防汚皮膜を試料とし、以下の試験に供した。

〔耐候性1〕

スーパーロングライフサンシャインカーボンアークウエザーメーター〔スガ試験機㈱製〕を用い、防汚皮膜を、降雨サイクル18分／120分で2000時間暴露した後、その60°鏡面の光沢

保持率(%)を求めた。

〔耐候性2〕

CA-D S型接触角試験機〔協和科学㈱製〕を用い、上記耐候試験の前後の防汚皮膜の水接触角(°)を求めた。

〔防汚性1〕

大阪府摂津市のダイキン工業㈱工場内の自動車検問所の壁に試料を貼りつけ、1ヶ月放置後水洗し、その光沢保持率を求めた。以下の基準に従って評価した。

◎…光沢保持率が90%以上であった。

○…80%以上90%未満であった。

△…60%以上80%未満であった。

×…60%未満しかなかった。

〔防汚性2〕

試料の防汚皮膜に、油性赤色マジックインキ〔サクラクレパス㈱製〕で線を10本引き、次いでラビングテスター〔太平理化工業㈱製〕にキム

ワイブ〔十條キンバリー㈱製〕を取付け、200gの荷重下に拭きとり試験を行なった。10本の線を全て拭きとることのできる回数を求めた。

次いで、工場の屋上に試料を45°の角度で取付け、6か月自然暴露した後、同様の拭きとり試験に供した。

結果を第2表に示す。

第 2 表

	耐 候 性		防汚試験1) 光沢保持率 (%)	防汚試験2) 初期(回) / 6か月(回)		
	光沢保持 率(%)	接 触 角 (°)				
		暴露前 暴露後				
実施例1	1	98.5	115	106	◎	6/6
	2	98.0	116	108	○	30/30
	3	97.0	118	110	○	20/25
	4	98.2	115	105	◎	6/6
	5	97.5	116	108	◎	18/20
	6	58.2	115	100	△	8/80
比較例1	1	81.6	105	100	×	100/200
	2	60.7	83	70	×	100/200
	3	97.9	84	82	×	400</400<

×…剥離する。

結果を第3表に示す。

第 3 表

	屈曲試験	衝撃変形試験
実施例1	○	○
2	○	○
3	○	○
4	○	○
5	○	○
6	△	△
比較例1	×	×
2	×	△
3	×	△

以上の結果から、本発明組成物は、優れた防汚性、耐候性及び加工性を有していることが判る。

実施例7

$\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 75 g 及び $\text{CH}_2 = \text{CFCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{O}$

特開平2-28270 (11)

更に、実施例1～5及び比較例1～3で得られた防汚皮膜につき、以下の加工性試験を行なった。

〔屈曲試験〕

JISK 5400に記載の方法に従い、心棒の直径2mm、補助板の厚さ4mmの条件で屈曲試験を行ない、皮膜の状態を評価した。評価基準は以下の通りである。

○…異常なし。

△…クラックが発生する。

×…剥離する。

〔衝撃変形試験〕

JISK 5400に記載のデュボン衝撃試験に従い、重り500g、落下高さ50cm、撃ち型半径6.35mmの条件で衝撃変形試験を行ない、皮膜の状態を評価した。評価基準は以下の通りである。

○…皮膜に、割れ、剥がれ等が発生しない。

△…クラック又は小さな剥がれが発生する。

$\text{CH}_3)_3$ 75gを、実施例2と同様にして重合させ、メタキシレンヘキサフルオライドで固形分が5重量%となるように希釈した。この溶液に、ジブチルチンジラウレート(硬化促進剤)0.1重量%(対固形分)を混合し、防汚溶液を調製した。

得られた防汚溶液を、ハンディークリーナー〔シャープ製〕の本体表面(ABS樹脂)に、硬化後の防汚皮膜が5μmとなるように刷毛塗りし、室温で30分乾燥後80℃で12時間加熱処理して硬化させた。得られた防汚処理クリーナー及び未処理のクリーナーを、下記第4表に示す試験に供した。

第 4 表

	マジック汚染 ¹⁾	手垢の付着性	クロスカット ²⁾	鉛筆硬度
処 理 品	はじく	しない	100/100	H
未処理品	審ける	する	—	HB

特開平2-28270 (12)

注1) サクラペンタッチ油性 (赤) を使用。

2) J I S K - 5 4 0 0 に準じた。

して運転し、霜のつき具合を調べた。結果を第6表に示す。

実施例8

高速道路用防護壁 (ポリカーボネート製) に、実施例7と同様にして防汚溶液を塗布し硬化させた。これを、大阪府摂津市のダイキン工業㈱工場の道路ぞいの壁に1年間貼りつけた後、試験に供した。結果を第5表に示す。

第 5 表

	マジック汚染	1年後のマジック汚染	クロスカット	鉛筆硬度
処 理 品	はじく	はじく	100/100	H
未処理品	書ける	書ける	—	H B

実施例9

ルームエアコン室外機 [ダイキン工業㈱製] のフィン (A 2 材) に、実施例7と同様にして防汚溶液を塗布し硬化させた。これを、10日間連続

第 6 表

	霜のつき具合	クロス カット	マジック汚染
処 理 品	殆んどつかない	100/100	はじく
未処理品	著るしくつく	—	書ける

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二



手続補正書 (自発)

平成1年1月26日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

補 正 の 内 容

- 1 明細書第29頁第18行に「キャビネット」とあるを「キャビネット、インクジェットプリンターのインク噴射ノズルの内面」と訂正する。

(以 上)

1 事件の表示

昭和63年特許願第212741号

2 発明の名称

防汚塗料組成物及び被覆品



3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(285) ダイキン工業株式会社

4 代 理 人

大阪市東区平野町2の10 沢の鶴ビル

(6521) 弁理士 三 枝 英 二



5 補正命令の日付

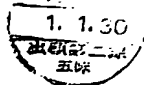
自 発

6 補正の対象

明細書中「発明の詳細な説明」の項

7 補正の内容

別紙添付の通り



ス

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.